

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310663

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

C08J 11/14

(21)Application number : 09-119798

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD
KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 09.05.1997

(72)Inventor : KODAMA KATSUHISA
MATSUDA AKIKAZU
NAITO TAKAO
NAGASE YOSHIYUKI
FUKUSATO RYUICHI
YAMAGATA MASAHIRO
NISHIDA SATOSHI

(54) PROCESS FOR DECOMPOSING AND RECOVERING POLYURETHANE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To recover starting compounds or derivatives thereof utilizable as starting materials from a polyurethane resin such as a waste polyurethane foam, by decomposing the resin by bringing them into contact with only water in the absence of any decomposing agent such as a special compound.

SOLUTION: The decomposition reaction within a decomposition reactor is performed by using high-temperature high-pressure water at a temp of 200-370° C, high-temperature high-pressure water at a pressure of 3-30 Mpa or high-temperature high-pressure water satisfying both of the conditions. The amount of the high-temperature high-pressure water used is 1-10 times as large as that of the polyurethane resin. The type of the polyurethane resin which is the objective of decomposition is not limited. It is desirable that the polyurethane foam is reduced in volume by compression under heating at a temp of 100-250° C and then fed into the reactor. After the decomposition reaction, an effluent containing polyamines and polyols being various polyisocyanate derivatives corresponding to the types of the polyurethanes is dehydrated, and the valuables are separated and recovered by a known process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310663

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 11/14

識別記号

F I
C 0 8 J 11/14

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-119798

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 5 月 9 日

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 児玉 勝久

大阪市中央区道修町二丁目3番6号 武田

薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72) 発明者 松田 晃和

大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武

田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

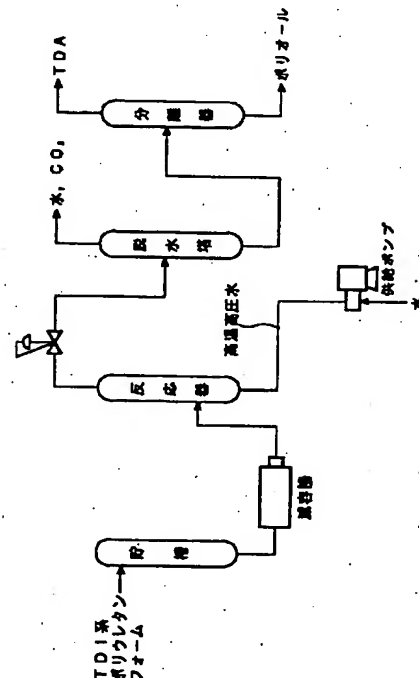
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂の分解回収方法

(57) 【要約】

【課題】 分解剤として格別の化合物を共存させることなく、実質的に水のみを用いて短時間でポリウレタン樹脂をケミカルリサイクルすることのできる方法確立すること。

【解決手段】 ポリウレタン樹脂のケミカルリサイクルのための分解回収方法であって、分解用反応器内のポリウレタン樹脂に、実質的に高温高压水のみを接触させてこれを分解し、分解対象のポリウレタン樹脂の原料化合物または原料として利用可能なその誘導体を回収するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン樹脂のケミカルリサイクルのための分解回収方法であって、分解用反応器内のポリウレタン樹脂に、実質的に高温高压水のみを接触させてこれを分解し、分解対象のポリウレタン樹脂の原料化合物または原料として利用可能なその誘導体を回収することを特徴とするポリウレタン樹脂の分解回収方法。

【請求項2】 反応器での分解反応を、温度200～370℃の高温高压水で行う請求項1に記載のポリウレタン樹脂の分解回収方法。

【請求項3】 反応器での分解反応を、圧力3～30MPaの高温高压水で行う請求項1または2に記載のポリウレタン樹脂の分解回収方法。

【請求項4】 反応器内におけるポリウレタン樹脂に対する高温高压水を1.0～10.0倍（重量比）とするものである請求項1～3のいずれかに記載のポリウレタン樹脂の分解回収方法。

【請求項5】 分解対象のポリウレタン樹脂がポリウレタンフォームである請求項1～4のいずれかに記載の分解回収方法。

【請求項6】 ポリウレタンフォームを予め減容化した後に反応器に供給するものである請求項5に記載のポリウレタン樹脂の分解回収方法。

【請求項7】 上記減容化が、100～250℃でポリウレタンフォームを加熱しながら圧縮することにより行われるものである請求項6に記載のポリウレタン樹脂の分解回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家具・寝具、車両、建材や家電品の断熱材、靴底等の幅広い分野で利用されているポリウレタン樹脂のケミカルリサイクル方法に関し、より詳しくは、ポリウレタン製品の成形加工工程で生み出される屑品や、製品として利用された後の廃棄物等のポリウレタン樹脂を、高温高压水と接触させて分解処理し、ポリウレタン樹脂を製造するための原料化合物またはその誘導体として回収することによって再利用可能とするポリウレタン樹脂の分解回収方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂は、軟質、半硬質、硬質ウレタンフォームとして、またエラストマーとして、あるいはRIM（Reaction Injection Molding）製品として、日本国内では年間約40万トン製造され、各種分野で利用されている。最近、環境保護が全世界的に重要視されているため、各種プラスチックのリサイクル方法が検討されているが、ポリウレタン樹脂も例外ではない。

【0003】現在知られているポリウレタン樹脂のリサイクル方法としては、①マテリアル（材料）リサイクル

技術、②ケミカル（化学）リサイクル技術、③エネルギーリサイクル技術、に大別できる。①のマテリアルリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂を粉砕する等の物理的処理を施すことにより、樹脂自体の特性はそのままこれを再生利用する技術であり、熱プレス成形や接着プレス成形等で新たな製品を作ったり、押出成形品用やRIM製品用あるいはコンクリート用の充填材として利用する等の検討が行われている。②のケミカルリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂を原料あるいは原料として利用可能な化学物質に戻してリサイクルするもので、グリコール分解法、アミン分解法、加水分解法等が知られている。③のエネルギーリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂を直接燃料としたり、水蒸気や燃料ガスを得ることにより、エネルギー資源として利用するものである。

【0004】本発明は上記②のケミカルリサイクル技術に含まれるものであるが、従来のケミカルリサイクル技術は、分解剤として他の化合物であるグリコール、アミン、アルカリ等を使用する必要があり、また反応に長時間要し経済的でないということのために、ポリウレタン樹脂のケミカルリサイクルが実際に稼働している例は少ない。

【0005】一方、ケミカルリサイクル技術の中で、分解剤として水を用いて加水分解することにより、ポリオールとアミン類を回収する検討も行われている。例えば特開昭54-70377号には、ポリウレタンを、約300℃までの温度で、過熱水蒸気とアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の存在下、0.4～10気圧（ゲージ圧）の圧力において分解する方法が開示されている。上記公開公報の発明者らは、ポリウレタンを過熱水蒸気で加水分解する技術について種々検討を行っているが、10気圧以下の低压反応では、反応速度が小さく、長時間の反応となることが避けられないことから、やはりアンモニアやアルカリ等の触媒作用を示す化合物の共存が必要であることを開示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、ポリウレタン樹脂の分解回収にあたり、廃棄物を無害化したり、有用な物質に変性させることができる「高温高压水」を利用することに着目した。本願出願人は、既に、イソシアネート系化合物のオリゴマーや二量体以上の多量体等を分解対象化合物として、これを効率的に分解回収する方法および装置について、特願平9-22998号として出願している。しかし、この出願は、ポリウレタン樹脂として最適の分解回収条件等を開示するものではない。

【0007】そこで本発明では、分解剤として格別の化合物を共存させることなく、実質的に水のみを用いて短時間でポリウレタン樹脂をケミカルリサイクルすることのできる方法の確立を課題として掲げたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のポリウレタン樹脂の分解回収方法は、ポリウレタン樹脂のケミカルリサイクルのための分解回収方法であって、分解用反応器内のポリウレタン樹脂に、実質的に高温高压水のみを接触させてこれを分解し、分解対象のポリウレタン樹脂の原料化合物または原料として利用可能なその誘導体として回収するところに要旨を有する。

【0009】反応器での分解反応は、特に温度200～370℃であることが好ましい高温高压水で行うもの、特に圧力3～30MPaであることが好ましい高温高压水で行うもの、温度・圧力として上記両条件を満足する高温高压水で行うもの、反応器内におけるポリウレタン樹脂に対する高温高压水を1.0～10.0倍（重量比）とするもの、は、ポリウレタン樹脂の分解を効率よく行う上で、いずれも本発明の好ましい実施態様である。

【0010】本発明の分解対象のポリウレタン樹脂の種類は、特に限定されないが、ポリウレタンフォームに適用可能である。ポリウレタンフォームは、予め減容化した後に反応器に供給することが好ましい。減容化により、ポリウレタン樹脂のなかで最も生産量の多いフォームを分解する際に、その容積を減少させることができ、反応器を小さくすることができる。減容化手段としては、100～250℃でポリウレタンフォームを加熱しながら圧縮する方法の採用が好ましい。さらに、ポリウレタンフォームを加熱圧縮した後に、連続的に反応器内に供給するようにすると、減容化工程と分解反応工程を連続化することができ、分解回収効率が一段と良好になる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の分解回収方法の対象物は、ポリウレタン樹脂であり、ポリウレタン製品の成形加工工程で生み出される屑品や、製品として利用された後の廃棄物等のポリウレタン樹脂であれば、軟質ウレタンフォーム、半硬質ウレタンフォーム、硬質ウレタンフォーム等のフォーム類、エラストマー（注型、混練、熱可塑性エラストマー）、RIM製品、ISF（インテグラルスキンフォーム）等にかかわらず、全てを本発明の対象とすることができる。

【0012】ポリウレタン樹脂は、2個以上のイソシアネート基を含有する化合物（ポリイソシアネート）と、一般的には活性水素含有化合物（ポリオール）を主原料とするものであるが、これら主原料の種類や分子量、さらに触媒、鎖延長剤等の組み合わせによって、種々の物性のポリウレタン樹脂が得られる。ポリウレタン樹脂の原料を具体的に例示すれば、ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート（TDI）、変性TDI、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメリックMDI、水添MDI、変性MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリジンジイソシ

アネート（TODI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI等が挙げられる。

【0013】ポリオールとしては、アルキレン（エチレンまたはプロピレン）オキシドと活性水素含有開始剤とから誘導される2、3、4、6または8官能のポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール等のポリエステルポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。

【0014】本発明では、ポリウレタン樹脂の分子構造にかかわらず、またポリウレタン樹脂を形成するための構成単位の種類にかかわらず、ウレタン結合、アロハネート結合、ウレア（尿素）結合、ビュレット結合、アミド結合といった一般のポリウレタン樹脂に含まれる各結合を、反応器内での高温高压水との接触によって加水分解することにより、分解対象とするポリウレタン樹脂の原料あるいは原料として利用可能な物質、すなわちポリオールおよび／または原料ポリイソシアネートに相当するポリアミン化合物を別々に回収するものである。ポリウレタン樹脂の種類によっては、ポリオールとアミンの混合物が回収される場合があるが、このときは、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを回収物と反応させてポリエーテルポリオールの形にしてしまう方が、ポリオールとアミンとを無理に分離して回収するよりも、ポリウレタンの原料として直接利用することができ、回収工程の減少およびコストの低減につながるため、好ましい。

【0015】本発明の分解反応は、反応器内でポリウレタン樹脂に実質的に高温高压水のみを接触させることにより行う。分解反応は、200～370℃で行うことが好ましい。370℃を超えると、ポリウレタン樹脂の分解率は100%に近くなるが、アミン類の縮合とポリオールの分解が進むため、回収対象物であるアミン類やポリオールの回収率が低くなる。より好ましい反応温度の上限は、340℃である。また反応温度が200℃より低いと、ポリウレタンの分解に時間がかかるため、効率的でない。より好ましい反応温度の下限は、250℃である。

【0016】反応圧力は、3～30MPaとすることが好ましい。圧力が低いと反応に時間がかかり過ぎる。より好ましい圧力の下限は6MPaである。また上記圧力範囲であれば、ポリウレタンの分解率は、短時間で100%となるため、30MPa以上の高压にする必要はない。より好ましい圧力の上限は、25MPa以下、さらに好ましくは20MPa以下である。

【0017】反応器内におけるポリウレタン樹脂に対す

る高温高压水の重量(加水比)は1倍以上が好ましい。10倍を超えると反応器を大きくする必要があったり、分解物と水の分離工程に必要なエネルギーが増大するため、加水比は10倍以下とすることが推奨される。より好ましい加水比の上限は、4倍である。

【0018】分解反応後は、反応器から排出される排出液を減圧し、脱水工程を経て、分離器等の分離装置を用いて分離工程を行う。ポリウレタン樹脂は多品種あり、種々のポリイソシアネートと種々のポリオールから製造されているので、通常、得られた排出液中には、分解対象となったポリウレタン樹脂の製造原料であるポリイソシアネートの誘導体であるポリアミンと、同じく製造原料であるポリオールとが含まれている。従って排出液を、脱水処理前、または脱水工程後、あるいは脱水工程と同時に、ポリアミンとポリオールを公知の分離方法で分離すれば、両者を回収することができる。

【0019】ただし、ポリウレタンの原料のポリイソシアネートとして、ポリメリックMDIやプレポリマータイプのポリイソシアネートを用いると、分解後に得られるポリアミンとポリオールが分離しにくく、分離しようとすると高コストになる。このためプロピレンオキシドやエチレンオキシドを公知の条件で付加させてポリオールを得る方法が推奨される。すなわち、排出液中のポリアミンを開始剤、またポリオールを原料として、これにアルキレンオキシドを付加させ、ポリウレタン製造時の原料として利用できるポリエーテルポリオールを得るのである。従って、この方法によってもポリウレタン樹脂を分解してポリウレタン製造の原料を回収することができ、また分離しにくいポリアミンとポリオールを無理に分離する場合に比べて、格段に経済的である。従って、ポリメリックMDIやプレポリマータイプのポリイソシアネート等を原料とするポリウレタン樹脂は、分解回収物にアルキレンオキシドを付加させてからポリオールとして回収する方法を採用することが推奨される。

【0020】本発明の分解対象のポリウレタン樹脂の種類は、特に限定されない。分解反応を行う前には、異物の除去等の前処理を行った後、大きいものは適当に裁断するとよい。ポリウレタン樹脂の製品の中では、ポリウレタンフォームの生産量が最も多いため、リサイクルの対象としてもフォーム状のポリウレタン樹脂が多いことが予想されるが、ポリウレタンフォームは、予め減容化した後に反応器に供給することが好ましい。減容化により、その容積を減少させることができ、反応器を小さくすることができる。減容化手段としては、100～250℃でポリウレタンフォームを加熱しながら圧縮する方法の採用が好ましい。軟質フォームはもとより、硬質フォームにおいても、適温に加熱して圧縮することにより、体積が小さく(密度が大きく)なって減容化が達成できる。加熱圧縮の方法は特に限定されないが、加熱と

圧縮が同時に行える押出機(単軸、2軸等)を用いると、減容化工程と反応工程を連続化することができる。また加熱手段を有する加圧機等で加熱圧縮を行い、バッチで、反応器に減容化後のフォームを入れるようにすることもできる。

【0021】減容化のための加熱は通常100～250℃の範囲で行う。より好ましい加熱温度の下限は120℃であり、上限は180℃である。圧力は加熱圧縮機の性能に応じて、加熱圧縮処理に要する時間が5～60分程度となるように調整することが好ましい。ポリウレタンフォームの加熱圧縮状態の目安は、一般的な軟質フォームで加熱圧縮後の密度が300kg/m³以上に、硬質フォームでは500kg/m³以上である。

【0022】なお、フォーム以外のポリウレタン樹脂製品においても上記フォームの場合と同様に、加熱して反応器へ供給することができる。ただし加熱しても流動性が得られないようなポリウレタン樹脂の場合は、細かく粉碎した後に反応器へ供給する等の方法を採用すれば良い。

【0023】以下、本発明の分解回収方法を図1を用いて説明する。図1には、本発明の分解回収方法を行うシステムの一例を示した。図1における分解対象はTDI(トリレンジイソシアネート)とポリオールから得られるポリウレタンフォームである。ポリウレタンフォームは適当に裁断されて、貯槽に蓄えられる。貯槽と反応器の間に、2軸押出機等の減容機を設けることにより、減容化工程と分解反応工程を連続化できる。減容機と反応器の間にはギアポンプ等を設けてもよい。

【0024】反応器の下からポリウレタン樹脂を供給し、高温高压水を別ラインで反応器底部へ連続供給する。また、ポリウレタン樹脂を反応器に導入する供給ラインに高温高压水を合流させて反応器に導入してもよい。分解反応後の排出液は、脱水塔で水と二酸化炭素等を除去した後、分離器に導入され、TDI由来のトリレンジアミン(TDA)と、ポリオールに分離されて、それぞれ回収される。なお、脱水および分離工程の順序は、図1の記載に限定されない。

【0025】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0026】実施例1

トリレンジイソシアネート(TDI)とポリエーテルポリオール(3官能;分子量3000)から製造された軟質ウレタンフォーム(見かけ密度19.5kg/m³)の分解処理を行った。まず減容化の条件を検討するため、加熱圧縮実験を行った。加熱圧縮時の温度と時間および得られた減容物の密度を、表1に示した。

【0027】

【表1】

| | 加熱圧縮 温度 (℃) | 圧縮時間 (分) | 圧縮後密度 (kg/m ³) |
|-------------------------------------|----------------|-------------|-------------------------------|
| 軟質ウレタン フォーム | 160 | 5 | 450 |
| | 150 | 5 | 410 |
| 圧縮前密度: 19.5 kg/m ³ | 140 | 5 | 330 |
| | 140 | 15 | 450 |
| | 120 | 30 | 450 |

【0028】表1から明らかなように、温度が150～160℃と高い場合には、5分程度の加熱圧縮で400 kg/m³ 以上（約20倍）となり、温度が120℃と低くても30分加熱圧縮を行えば、同様に密度が上り、*

$$\text{ウレタン分解率 (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{\text{分解後のウレタン結合残存量}}{\text{分解前のウレタン結合量}} \right]$$

【0031】またTDAの回収率（重量%）は、反応器に仕込んだポリウレタンフォーム中のTDIがすべてTDAとして回収されるときに理論回収量に対して、実際に回収できたTDAの量であり、ポリオール回収率も※20

*減容化することがわかる。

【0029】加熱圧縮後のポリウレタン樹脂を反応器に導入し、表2に示した条件で分解および回収を行った。反応時間は30分とした。分解による生成物は、TDI由来のトリレンジアミン（TDA）とポリオールであり、それぞれの実験におけるTDA回収率（重量%）、ポリオール回収率（重量%）、ポリウレタン樹脂の分解率（重量%）の結果を表2および図3に示した。なお表2におけるポリウレタン樹脂の分解率は、下式により求めた。

【0030】

【数1】

$$\text{分解後のウレタン結合残存量} \\ \text{分解前のウレタン結合量}$$

※同義である。

【0032】

【表2】

| 実験No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 反応温度 (℃) | 200 | 250 | 270 | 318 | 320 | 340 | 370 |
| 圧力 (MPa) | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 加水比 (重量) | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| TDA回収率 (重量%) | 54.0 | 94.2 | 99.0 | 98.8 | 98.5 | 97.6 | 21.8 |
| ポリオール回収率 (重量%) | 21.0 | 84.2 | 94.5 | 99.0 | 97.3 | 93.4 | 13.1 |
| ポリウレタン 分解率 (重量%) | 48.5 | 96.6 | 98.9 | 100 | 100 | 100 | 100 |

【0033】表2および図2から、250～340℃付近の実験結果が、分解率、回収率共に良好であることがわかる。370℃では、ポリウレタンの分解率は100%となったが、TDAやポリオールの回収率が低く、TDAの縮合やポリオールの分解が進行した結果である。

【0034】実施例2

ポリメリックMDIとポリエーテルポリオール（ソルビトール系；水酸基価420 mg KOH/g）から製造された硬質ウレタンフォーム（密度36 kg/m³）の分解処理を行った。実施例1と同様に、減容化の条件を検討し、加熱圧縮時の温度と時間および得られた圧縮物の密度を表3に示した。

【0035】

【表3】

| | 加熱圧縮 温度 (℃) | 圧縮時間 (分) | 圧縮後密度 (kg/m ³) |
|-------------------------------------|----------------|-------------|-------------------------------|
| 硬質ウレタン フォーム | 180 | 5 | 700 |
| | 170 | 5 | 700 |
| | 160 | 10 | 700 |
| 圧縮前密度: 36.0 kg/m ³ | 150 | 15 | 570 |
| | 140 | 30 | 700 |
| | 140 | 60 | 700 |

40

【0036】表3から明らかなように、150℃×15分の加熱圧縮を行ったもの以外は、いずれも700 kg/m³ の高密度の圧縮物が得られた。加熱圧縮後のポリウレタン樹脂を反応器に導入し、反応温度240～255℃、圧力10 MPaで分解および回収を行った。分解後、排出液を分離器に導入し、脱水し、その後プロピレンオキシドを付加させたところ、水酸基価400 mg

50

KOH/g、粘度20,000mPa・s(25℃)のポリオールを得ることができた。

【0037】

【発明の効果】本発明は、高温高压水のみを用いて、ポリウレタン樹脂を分解するための最適反応条件を見出したので、ポリウレタン樹脂を、その原料であるイソシアネートの誘導体であるポリアミンと、原料ポリオールに分解し、回収することができた。また、ポリアミンとポリオールの効率的な分離が困難な系では、アルキレンオキサイドとの付加反応を利用してポリオール化すること

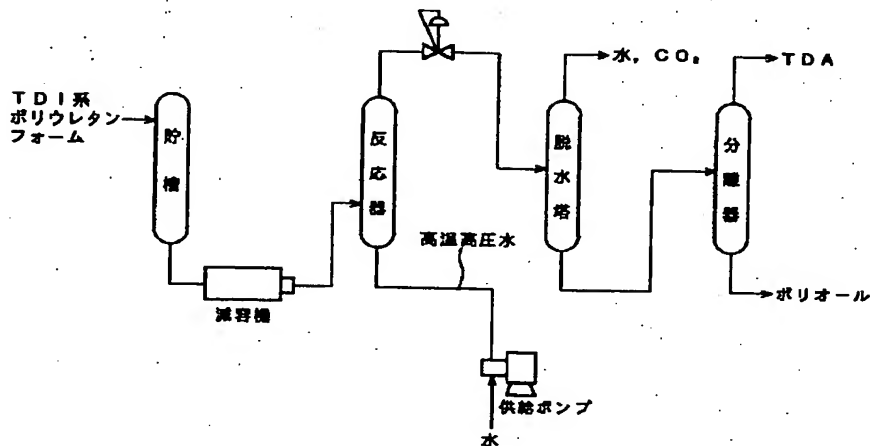
【0038】分解反応の前に、減容化手段を付加することにより、ポリウレタンフォームのような容積の大きいものを分解する場合でも、反応設備を小さくすることができる。さらに、ポリウレタンフォームを加熱圧縮によって減容化した後に、連続的に反応器内に供給するようにすると、減容化工程と分解反応工程を連続化することができ、分解回収効率および経済性が一段と向上する。

【図面の簡単な説明】

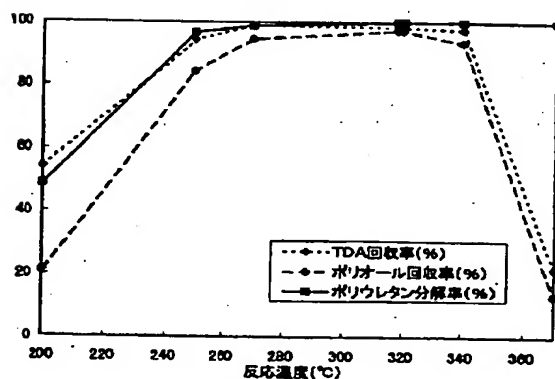
【図1】本発明を実施するための分解回収システムの一例を示す概略説明図である。

【図2】ポリウレタン樹脂の分解反応における反応温度の影響を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 内藤 隆夫

大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72)発明者 長瀬 佳之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 福里 隆一
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式
会社神戸製鋼所大阪支社内

(72)発明者 山形 昌弘
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式
会社神戸製鋼所大阪支社内

(72)発明者 西田 智
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式
会社神戸製鋼所大阪支社内